

Bibliographic Information

Thermoplastic rubber-modified styrene-based copolymer compositions for moldings having fire, heat and impact resistance. Hsieh, Tung Pih; Su, Wen I. (Qimei Industry Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1999), 9 pp. CODEN: JKXXAF JP 11302523 A2 19991102 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 98-102722 19980414. CAN 131:323403 AN 1999:699209 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 11302523	A2	19991102	JP 1998-102722	19980414

Priority Application Information

JP 1998-102722	19980414
----------------	----------

Abstract

The compn. comprises 100 parts base resin contg. (a) 7.0-28.8% acrylonitrile-vinyl arom. hydrocarbon graft copolymer with rubber content 11-18% and vol. av. particle diam. of rubber particles 0.38-3.0 μm prepd. by solid or soln. polymn. (e.g., ABS graft copolymer), (b) 1.4-16.0% acrylonitrile-vinyl arom. hydrocarbon graft copolymer with rubber content 30-80% and vol. av. particle diam. of rubber particles 0.15-0.35 μm prepd. by emulsion polymn. (e.g., ABS graft copolymer), (c) 0-12.0% acrylonitrile-vinyl arom. hydrocarbon copolymer (e.g., acrylonitrile-styrene copolymer), and (d) 68-74% arom. polycarbonate (e.g., lupilon S 2000F); and 2-22 parts (un)substituted tri-Ph phosphate (e.g., tri-Ph phosphate); and 0.05-4% tetrafluoroethylene (e.g., Teflon 6C-J).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302523

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 69/00

C 0 8 K 5/521

C 0 8 K 5/521

// (C 0 8 L 69/00

55: 02

25: 12

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-102722

(22) 出願日

平成10年(1998)4月14日

(71) 出願人 594006345

奇美実業股▲分▼有限公司

台湾台南県仁徳郷三甲村三甲子59之1号

(72) 発明者 薛 東弼

台湾台南県仁徳郷三甲村三甲子59之1号

(72) 発明者 蘇 文義

台湾台南県仁徳郷三甲村三甲子59之1号

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外2名)

(54) 【発明の名称】 成形材料用熱可塑性樹脂組成物

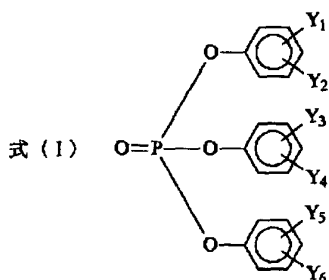
(57) 【要約】

【課題】 低温落下衝撃強度の成形位置依存性が少なく、耐熱性、流動性、剛性、難燃性に優れた成形材料用の熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 特定粒径のゴム粒子を含有する特定のアクリロニトリルービニル芳香族炭化水素ーゴム系グラフトコポリマー、(B) 特定粒径のゴム粒子を含有する特定のアクリロニトリルービニル芳香族炭化水素ーゴム系グラフトコポリマー、(C) アクリロニトリルービニル芳香族炭化水素系コポリマー、(D) 芳香族ポリカーボネートよりなるベースレジンと、(E) 特定のリン酸エステル、(F) テトラフルオロエチレン系ポリマーとを、それぞれ特定比率で含有し、且つ(A)～(E) はいずれも化学的に結合した塩素と臭素を含有しない樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (A)塊状又は溶液重合法によって製造され、ゴム粒子の容積平均粒径が $0.38\sim 3.0\mu\text{m}$ 、ゴム含有量が11～18重量%の、アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-炭素骨格を持つゴム系のグラフトコポリマー
- (B) 乳化重合法によって製造され、ゴム粒子の容積平均粒径が $0.15\sim 0.35\mu\text{m}$ 、ゴム含有量が30～80重量%の、アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-炭素骨格を持つゴム系のグラフトコポリマー
- (C) アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素系コポリマー
- (D) 芳香族ポリカーボネート
- よりなるベースレジン及び
- (E) 式(1)で示されるリン酸エステル
- 【化1】



(Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅, Y₆はそれぞれ独立にメチル基又は水素基を示す。)

- (F) テトラフルオロエチレン系ポリマーを含有し、
- (A)、(B)、(C)、(D)の合計を100重量部とすると、(A)が7.0～28.8重量部、(B)が1.4～16.0重量部、(C)が0～12.0重量部、(D)が68～74重量部、(E)が2～22重量部、(F)が0.05～4重量部、(A)と(B)の合計が16～32重量部であり、
- (A)と(B)との合計に対する(A)の比率が40～90重量%、(A)中のゴム量と(B)中のゴム量の合計に対する(A)中のゴム量の比率が10～70重量%であり、
- 且つ(A)、(B)、(C)、(D)、(E)はいずれも化学的に結合した塩素と臭素を含有しないことを特徴とする成形材料用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 ベースレジン100重量部に対して、(G)成分としてアクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-シリコーンゴム系グラフトコポリマー1～5重量部を添加してなる請求項1の樹脂組成物。

【請求項3】 ベースレジン100重量部に対して、(H)成分として無水マレイン酸含有量30～65重量%の無水マレイン酸-エチレンモノマー系低分子コポリマー0.05～5.5重量部を添加してなる請求項1又は2の樹脂組成物。

【請求項4】 ベースレジン100重量部に対して、(J)

成分としてロジン類0.1～10重量部を添加してなる請求項1～3のいずれかの樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塊状又は溶液重合法によって製造される特定のアクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-炭素骨格を持つゴム系のグラフトコポリマー、乳化重合法によって製造される特定のアクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-炭素骨格を持つゴム系のグラフトコポリマー、アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素コポリマー、芳香族ポリカーボネート、特定のリン酸エステル、テトラフルオロエチレン系ポリマーを特定の割合で混合してなる成形材料用熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近、各種のOA製品、例えばコンピューター用モニター、プリンター、リモートコントロールなどの用途において、臭素、塩素等を含んだ難燃剤と難燃助剤としてアンチモン化合物を含有することなく難燃性を有し、その上高い軟化温度、高い衝撃強度と良好な流動性を有する成形材料が要求され、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂と各種のリン酸エステルを含む各種の樹脂組成物が提案され、実用されるに至っている。

【0003】この関係の技術として特公平6-70177号においては50～96.5重量部のハロゲンを含まない芳香族ポリカーボネート(I)とスチレンなど50～95重量%とアクリロニトリルなど50～5重量%のコポリマー5～90重量部とガラス転移温度10℃以下のゴム95～10重量部をグラフトさせたハロゲン非含有グラフト重合体(II)を4～15重量部、スチレン、置換スチレンなど50～95重量%と、アクリロニトリルなど50～5重量%よりなる共重合体(III)0～40重量部の合計100重量部とハロゲン非含有リン酸トリエステル(IV)1～20重量部及びテトラフルオロエチレン重合体粒子(V)0.05～5重量部よりなる熱可塑性成形用組成物が開示されている。

【0004】しかし、このような樹脂組成物の成形物は低温落下衝撃強度の成形位置依存性が悪いという大きな欠点を有している。

【0005】一般に、前記各種のOA製品のような用途に使われる場合の成形材料には難燃性、適度な剛性、流動性ととも耐衝撃性が良いことが求められる。耐衝撃性としては、室温～低温における高い衝撃強度が要求されるが室温よりも低温の方が衝撃強度が低いため、熱帯地方で使う場合を除き低温衝撃強度が実用上のボトルネックとなる。又、衝撃強度としては極度な切込部のない成形物即ち、通常の成形物に於ては落下衝撃強度の大きいことが求められる。

【0006】しかし特公平6-70177号で知られる成形材料に於ては、低温落下衝撃強度の成形位置依存性がよ

くない問題がある。ここで低温落下衝撃強度の位置依存性とは、成形物が射出成形等でつくられる際、金型のゲートからの距離によって衝撃強度が変る性質の意味であり、その位置の依存性が大きい場合には衝撃強度の最も低い位置で割れるため実用上問題が生ずる結果となる。即ち多くのOA製品やその他の成形材料の用途においては低温落下衝撃強度の成形位置依存性は実用上極めて重要なチェックポイントとなる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、

- (A) 塊状又は溶液重合法によって製造され、ゴム粒子の容積平均粒径が $0.38\sim 3.0\mu\text{m}$ 、ゴム含有量が11~18重量%の、アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-炭素骨格を持つゴム系のグラフトコポリマー
- (B) 乳化重合法によって製造され、ゴム粒子の容積平均粒径が $0.15\sim 0.35\mu\text{m}$ 、ゴム含有量が30~80重量%の、アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-炭素骨格を持つゴム系のグラフトコポリマー
- (C) アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素系コポリマー

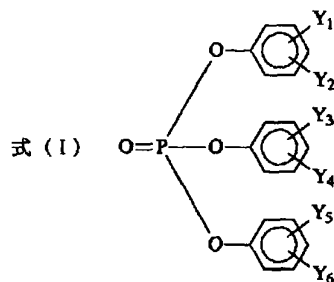
(D) 芳香族ポリカーボネート

よりなるベースレジン及び

(E) 式(I)で示されるリン酸エステル

【0008】

【化2】



【0009】($Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5, Y_6$ はそれぞれ独立にメチル基又は水素基を示す。)

(F) テトラフルオロエチレン系ポリマー

を含有し、(A)、(B)、(C)、(D)の合計を100重量部とするとき(すなわちベースレジンを100重量部とするとき)、(A)が7.0~28.8重量部、(B)が1.4~16.0重量部、(C)が0~12.0重量部、(D)が68~74重量部、(E)が2~22重量部、(F)が0.05~4重量部、(A)と(B)の合計が16~32重量部であり、(A)と(B)との合計に対する(A)の比率が40~90重量%、(A)中のゴム量と(B)中のゴム量の合計に対する(A)中のゴム量の比率が10~70重量%であり、且つ(A)、(B)、(C)、(D)、(E)はいずれも化学的に結合した塩素と臭素を含有しないことを特徴とする成形材料用熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)塊状又は溶液重合法によって製造されるアクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-炭素骨格を持つゴム系のグラフトコポリマーは、炭素骨格を持つゴム(R^1 成分)をアクリロニトリル、ビニル芳香族炭化水素及び任意成分としてこれらと共重合可能なエチレン状化合物(M^1 成分)の混合物に溶解して重合せしめることによりアクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素及び任意成分としての M^1 成分のコポリマー(I^1 成分)の少なくとも一部が R^1 成分にグラフトしたグラフトコポリマーである。

【0011】 R^1 成分はガラス転移温度が 0°C 以下、好ましくは $-30\sim -100^\circ\text{C}$ であり、炭素骨格を持つゴムである。尚、炭素骨格を持つゴムとは主鎖がすべて炭素からなるゴムの他に、例えばアルキルリチウム触媒でブタジエンを重合し末端にリチウム原子を有するポリブタジエンを作り、これを例えばシリコンテトラクロライドで処理することで作られるゴムの如く、主鎖が炭素である高分子(平均分子量2000以上)を例えば珪素原子の如く炭素原子以外の原子を含む結合で結合した如きゴムを含む。

【0012】 R^1 成分の例としてはポリブタジエン、ブタジエンコポリマー、ブタジエン-イソプレンコポリマー、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンコポリマー、ブチルアクリレート-ビニルアクリレートコポリマー等があり、ポリブタジエン、例えばハイシスポリブタジエン、ローシスポリブタジエンとブタジエンコポリマー、例えばランダム或いはブロック状のスチレン-ブタジエンコポリマーが好ましく、特にポリブタジエンが好ましい。

【0013】ビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、パラメチルスチレン、アルファメチルスチレン等が代表的でスチレンが特に好ましい。

【0014】又、 M^1 成分の例としてはメチルメタアクリレート、ブチルアクリレート、メチルアクリレート、メタアクリロニトリル、フェニルマレイミド、無水マレイン酸、ジベンジルマレート、ジアリルマレート等があり、メチルメタアクリレート、フェニルマレイミドが好ましい。

【0015】又、 R^1 成分の一部として例えば0.01~2.0重量%程度の2官能性以上のエチレン状化合物、例えばトリアリルイソシアヌレート、ジシクロペンチルメタアクリレート等を使用することもできる。

【0016】グラフトコポリマー(A)において I^1 中に占めるモノマーの割合はアクリロニトリルが5~40重量%、ビニル芳香族炭化水素が45~95重量%、 M^1 成分の割合が0~40重量%である。グラフトコポリマー(A)に含まれるゴムの量は11~18重量%である。又、グラフトコポリマー(A)中のゴム粒子の容積平均粒径は $0.38\sim 3.0\mu\text{m}$ の範囲である。ゴム粒子の容積平均粒径が $0.38\mu\text{m}$ 未満の場合は低温落下衝撃強度の成形位置依存性が劣

り、又 $3.0\mu\text{m}$ を超える場合には低温落下衝撃強度の成形位置依存性が劣る他、剛性も低くなる欠点を有する。また、(A) 中のゴム量と (B) 中のゴム量の合計に対する (A) 中のゴム量の比率は10~70重量%である。

【0017】グラフトコポリマー(A) は、ベースレジン100重量部中、7.0~28.8重量部を占める。

【0018】本発明に用いられる(B) 乳化重合法によって製造されるアクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-炭素骨格を持つゴム系のグラフトコポリマーは、炭素骨格を持つゴム(R²成分)の乳化物にアクリロニトリル、ビニル芳香族炭化水素及び任意成分としてこれらと共重合可能なエチレン性化合物(M²成分)を添加、共重合させることによって製造され、アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素及び任意成分であるM²成分のコポリマーL²の少なくとも一部がR²成分にグラフトしたグラフトコポリマーである。

【0019】R²成分はガラス転移温度が0℃以下、好ましくは-30~-100℃のゴムであり、予め架橋されているものが好ましい。架橋の度合は不溶分で60~90%のものが好ましい。

【0020】R²成分の例としてはポリブタジエン、ブタジエンコポリマー、例えばブタジエンとスチレン、アクリロニトリル或いはブチルアクリレートとのコポリマー、ブチルアクリレートコポリマー、例えばブチルアクリレート-ジシクロペンテニルアクリレート、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボネンコポリマーなどがあり、ポリブタジエン(BR)、ブタジエンとスチレン(SBR) 或いはアクリロニトリル(NBR) とのコポリマーが代表的である。なかでも、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー(例えばブタジエン-アクリロニトリルコポリマー) が特に好ましい。

【0021】コポリマーL²の製造に用いられるビニル芳香族炭化水素は、グラフトコポリマー(A) の製造に用いられるものと同様であり、又、M²成分もM¹成分と同様であるので説明を省略する。

【0022】又、グラフトコポリマー(B) においてL²中に占めるモノマーの割合はL¹中に占めるモノマーの割合と同様である。

【0023】グラフトコポリマー(B) 中のゴム粒子の容積平均粒径は0.15~0.35 μm であり、その粒径分布は単峰のもの或いは二峰以上のものも用いることができ、例えば二峰の場合には一方の容積平均ゴム粒径が0.05~0.12 μm 、他方のそれが0.20~0.37 μm のものが好ましい。グラフトコポリマー(B) 中に占めるR²成分の割合は30~85重量%の範囲である。

【0024】グラフトコポリマー(B) は、ベースレジン100重量部中、1.4~16.0重量部を占める。

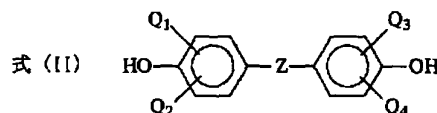
【0025】本発明において任意成分として用いられるコポリマー(C) は、アクリロニトリル、ビニル芳香族炭化水素及び任意成分としてこれらと共重合可能なエチレ

ン系炭化水素(M²)を共重合して得られる。ビニル芳香族炭化水素はグラフトコポリマー(A) におけるビニル芳香族炭化水素と、又、エチレン系炭化水素M²はグラフトコポリマー(A) におけるM¹と同様である。又、コポリマー(C) を製造するのに用いるそれぞれのモノマーの種類はL¹の製造に用いられるモノマーとそれぞれ同様であり、アクリロニトリル、ビニル芳香族炭化水素及びM²の使用比率も、グラフトコポリマー(A) の製造に用いられるL¹を製造する場合のアクリロニトリル、ビニル芳香族及びM¹の使用比率と同様である。コポリマー(C) は、ベースレジン100重量部中、0~12.0重量部を占める。

【0026】本発明に用いる芳香族ポリカーボネート(D) は下記式(II) で示されるジフェノールやそのC₁~C₄アルキル置換体を骨格とする。

【0027】

【化3】



【0028】ここでZ は単結合、C₁~C₆アルキレン、C₅~C₆シクロアルキリデン、S、SO₂を、又、Q¹、Q²、Q³、Q⁴はそれぞれ独立に水素又はC₁~C₄アルキル基を示す。

【0029】これらジフェノールの例としてはビスフェノールA、2,6,2',6'-テトラメチルビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等があり、ビスフェノールAが特に好ましい。これらジフェノールの一部(例えば30モル%以下)を単環ジフェノール、例えばレゾルシノールやハイドロキノンで置換したものを用いることもできる。又、これらジフェノールの他に若干のトリフェノール(例えば、1,1,2-トリス(ヒドロキシフェニル)エタン等3ヶ以上のフェノール基を持つ化合物をジフェノールに対し5.0モル%以下用いることも可能である。

【0030】又、末端基としてモノフェノール、例えばフェノール、 α -ブチルフェノール等を用いることもできる。芳香族ポリカーボネート(D) の分子量は通常12,000~220,000 が好適である。芳香族ポリカーボネート(D) は、ベースレジン100重量部中、68~74重量部を占める。

【0031】本発明に用いるリン酸エステル(E) は前記式(I) で表わされ、その代表例としてはトリフェニルフォスフェート、トリス(2-メチルフェニル)ホスフェート、トリス(4-メチルフェニル)ホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスフェートを挙げることができる。

【0032】本発明に用いるテトラフルオロエチレン系ポリマー(F) はテトラフルオロエチレン80~100重量%

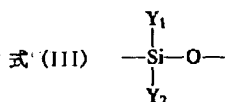
のポリマーで、分子量 10^6 以上通常 10^9 以下、粒径は通常 $0.05\sim 20\mu\text{m}$ の乾燥粉末或いは水性乳化物の形のもが使用される。その添加量はベースレジン 100重量部に対して $0.05\sim 4.0$ 重量部、好ましくは $0.2\sim 2$ 重量部である。

【0033】本発明の樹脂組成物は、更に(G)成分としてアクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-シリコーン系グラフトコポリマー、(H)成分として無水マレイン酸含有量 $30\sim 65$ 重量%の無水マレイン酸-エチレンモノマー系低分子コポリマー、(J)成分としてロジン類を添加することができる。

【0034】本発明に用いられるアクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素-シリコーン系グラフトコポリマー(G)は、シリコーンゴム好ましくは重合性を有するビニル基を持つシリコーンゴムとアクリロニトリル、ビニル芳香族炭化水素及びこれらと共重合可能なエチレン状化合物(M^1)を混合し、重合することにより、アクリロニトリル-ビニル芳香族炭化水素及び任意成分としてこれらと共重合可能なエチレン状化合物のコポリマー(L^1)の少なくとも一部がシリコーンゴムにグラフトしたグラフトコポリマーである。ここでシリコーンゴムとしてはガラス転移温度が $-10\sim -150^\circ\text{C}$ のものが使われ、その骨格の主体は下記式(III)で表される単位で表される。

【0035】

【化4】



【0036】 Y^1 , Y^2 はそれぞれ独立にメチル基、フェニル基、置換メチル基、置換フェニル基で表される。 Y^1 , Y^2 の一部(Y^1 と Y^2 の合計数を基準に10%以下)には Y^3 ($-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^0$ 、 $-\text{H}$ からなる群から選ばれた基)で置換されたものを用いることができる(R^0 はメチル基又は置換メチル基を表す)。また、 Y^1 , Y^2 の一部にラジカル重合性のエチレン性2重結合性を持つ基及び/又はメルカプト基をシリコーンゴムに式(III)の単位 250個当たりについて合計で $0.2\sim 3$ 個有するものが好ましい。

【0037】グラフトコポリマー(G)中に含まれるシリコーンゴムの含有量は $20\sim 70$ 重量%であり、エチレン状化合物(M^1)はグラフトコポリマー(A)をつくるのに用いる(M^1)と同様である。又、コポリマー(L^1)の組成はグラフトコポリマー(A)に於ける(L^1)の組成と同様である。

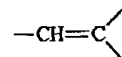
【0038】グラフトコポリマー(G)はベースレジン 100重量部に対して $1\sim 5$ 重量部添加される。グラフトコポリマー(G)を添加すると低温衝撃強度やその成形位置依存性を更に改善できる。

【0039】本発明に使用される無水マレイン酸-エチ

レンモノマー系低分子コポリマー(H)の添加は低温での衝撃強度低下を抑制するのに有効である。この無水マレイン酸系低分子コポリマー(H)の組成は無水マレイン酸 $30\sim 65$ 重量%、エチレン系モノマー $70\sim 35$ 重量%である。ここでエチレン系モノマーとは

【0040】

【化5】



【0041】なる結合を有する化合物を意味し、その例としてはオレフィン、例えば1-ヘキセン、1-ノネン、1-オクタデセンなど、アルキルビニルエーテル、例えばエチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテルなどやその他スチレン、N-ビニルピロリドンなどがある。

【0042】このような無水マレイン酸系低分子コポリマー(H)の重量平均分子量は $800\sim 25,000$ で $1,200\sim 2,000$ が好ましい。コポリマー(H)の添加量はベースレジン100重量部に対して $0.05\sim 5.5$ 重量部であり、 $0.05\sim 2.5$ 重量部が好ましい。

【0043】本発明に使用されるロジン類(J)としては、天然ロジン或いはこれを精製した精製ロジン、天然ロジン又は精製ロジンを不均化又は水素添加した不均化ロジン又は水素添加ロジンがある。ロジン類(J)の添加量はベースレジン 100重量部に対して $0.1\sim 10$ 重量部であり、好ましくは $0.2\sim 8$ 重量部である。ロジン類(J)を添加すると耐熱性、衝撃強度、低温衝撃強度の位置依存性をそれほど低下させずに流動性を改良できる。本発明の樹脂組成物の用途に於ては流動性が高いことを要求される場合が多いので、流動性改良の利点は大きい。本発明に於てロジン類(J)を用いて工業的規模で生産を行う場合、ロジン類(J)の粒子(粉末や粒状物)がブロッキングを起こし易く、その結果として混合が不均一となる或いはロジン類添加工程でのブロッキング障害が起こり易い。そのため、通常、ロジン類(J)はブロッキング防止処理を行うべきであり、その方法としては(イ)無機質粒子(例えばタルク、微粒子シリカなど)或いはポリマー微粒子(例えばアクリロニトリル-スチレンコポリマーの粉末など)でロジン類の粒子の表面を被覆する方法、滑性物質(例えばベヘン酸、エチレンビスステアリン酸アミドなど)でロジン類粒子の表面を被覆したり、ロジン類に熔融混合後粉碎するなど、要は化学物質を用いてロジン類粒子のブロッキングを防止する方法はいずれも利用できる。

【0044】本発明の樹脂組成物に酸化防止のため、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、キレート性化合物などや難燃剤、難燃助剤、滑剤、帯電防止剤、耐候性改良剤、着色剤など各種の添加剤や、各種高分子、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、メチルメタクリレートポリマ

一、スチレンーフェニルマレイミドコポリマーなどを添加することもできる。

【0045】本発明の樹脂組成物を製造する場合、各成分の混合順序には特別な制限はない。本発明の樹脂組成物は射出成形、押出成形、ブロー成形などの成形法によって成形される。用途としては例えば家電、OA、車輛用などが代表的である。

【0046】

【実施例】(1a)グラフトコポリマー(A1)：下記製造例(1a)により得られたもの

〔製造例(1a)〕グラフトコポリマー(A1)の製造
スチレン70重量%と、アクリロニトリル23重量%とポリブタジエンゴム7重量%（旭化成株式会社製、ASADENE 55AS）とをトルエン溶媒に溶解させてフィード液とし、次にベンゾイルペルオキシド及び第3級ドデシルメルカ

ブタンをポンプにより4つの重合槽の各容積が45リットル、温度がそれぞれ97℃、100℃、104℃、110℃に保持されている攪拌器付き釜型反応器に供給し、反応終了した後、脱揮装置に通して揮発分を除去して整粒を経てペレット状グラフトコポリマー(A1)が作製される。前記グラフトコポリマー(A1)は、組成がゴム含有量12重量%、スチレン66重量%、アクリロニトリル22重量%で、ゴム粒子の平均粒径が0.7 μ mである。

【0047】(1b)グラフトコポリマー(B1)：下記製造例(1b)により得られたもの

〔製造例(1b)〕グラフトコポリマー(B1)の作製
ゴム平均粒径0.1 μ mのSBRラテックスを用い、次に示す処方でグラフト重合反応を行い、ゴム含有量が50%であるグラフトコポリマーラテックス(B11)を得た。

成 分	重量部
SBR ラテックス（固形分）	100.0
スチレン	75.0
アクリロニトリル	25.0
オレイン酸カリウム	2.0
第3級ドデシルメルカブタン	0.6
クメンヒドロペルオキシド	1.4
硫酸第1鉄溶液（0.2 %）	8.6
ホルムアルデヒド化次硫酸ナトリウム溶液（10%）	8.6
エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム溶液（0.25%）	57.0
蒸留水	200.0。

【0048】次に、ゴム平均粒径0.3 μ mのBRラテックスを用い、次に示す処方でグラフト重合反応を行い、グラ

フトコポリマーラテックス(B12)を得た。

成 分	重量部
BRラテックス（固形分）	100.0
スチレン	25.0
アクリロニトリル	8.3
オレイン酸カリウム	1.2
第3級ドデシルメルカブタン	0.2
クメンヒドロペルオキシド	0.5
硫酸第1鉄溶液（0.2 %）	3.0
ホルムアルデヒド化次硫酸ナトリウム溶液（10%）	3.0
エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム溶液（0.25%）	20.0
蒸留水	200.0。

【0049】上記のグラフトコポリマーラテックス(B11)及び(B12)を重量比60/40の割合で混合して、稀硫酸で凝固し、さらに脱 waters 水洗、乾燥を行い、含水量2%以下とすることにより、ゴム含有量62重量%、ゴム粒子の容積平均粒径0.27 μ mのグラフトコポリマー(B1)を得た。

【0050】(2) AS樹脂(C1)

台湾奇美実業製アクリロニトリルースチレンコポリマー、名称キビスンPN-117 (kibisan PN-117)
組成：アクリロニトリル24%、スチレン76%
重量平均分子量：125,000

(3) ポリカーボネート樹脂

三菱ガス化学社製、ユーピロンS-2000F

(4) PTFE

米国デュポン社製、テフロン6CJ（ポリテトラフルオロエチレン粉末）

(5) SMA

スチレンー無水マレイン酸低分子コポリマー

組成：スチレン55%、無水マレイン酸45%

重量平均分子量：8,000

(6) 不均化ロジン酸

荒川化学社製、ロンジスR 粉碎品の表面を滑剤で処理し

たもの。

(7) ASIS樹脂 (アクリロニトリル-スチレン-シリコーンゴム系グラフトコポリマー)

ASIS樹脂は次の製法で得られたものである。まず、オクタメチルテトラシクロシロキサン 100部、珪酸テトラエチル 1.0部、γ-メタクリロキシプロピルジメチルシメチルシラン0.75部を混合液とした。一方、イオン交換水 100部にドデシルベンゼンスルホン酸 1%を溶解させた水溶液を調製し、先に調製した混合液を加え、ホモミキサーで攪拌し、次でホモジナイザーを用いて乳化液とした。この乳化液をフラスコに移し、攪拌しながら90℃で7時間加熱することによりメタクリル基を有する架橋されたシリコーンゴム乳化液を得た。次にこのシリコーンゴム乳化液に 1%苛性ソーダ水溶液を添加し pHを 8に調整した。次いでイオン交換水 700部を追加し、窒素雰囲気下加熱して75℃とした。次で、アクリロニトリル39部、スチレン 111部を添加し、40分攪拌した。このあと過硫酸カリウム 1.4%水溶液を 100部添加し、2.5

時間重合させた。次いでアクリロニトリル21.3部、スチレン60.7部、ノルマルオクチルメルカプタン0.25部の混合液を1時間かけて連続的に滴下し、更に 2.5時間反応させてから冷却し、重合を終了させた。得られた乳化液は塩化カルシウム水溶液を用い常法により凝固、濾過、水洗、真空乾燥してシリコーンゴム、アクリロニトリル、スチレンの含有率がそれぞれ31%、17%、52%のアクリロニトリル-スチレン-シリコーンゴムグラフトコポリマー (略称ASIS樹脂) 329 gを得た。

【0051】実施例

まず、グラフトコポリマー(A1)、グラフトコポリマー(B1)及びAS樹脂(C1)をエチレンビスステアリアルアミド及びジステアリアルチオジプロピオネートと表1の配合処方によって混合押出することによってゴム含有量20.4重量%の混合ABS樹脂V¹～V⁴を調製した。

【0052】

【表1】

配合成分 (重量比)	混合ABS樹脂No.			
	V ¹	V ²	V ³	V ⁴
グラフトコポリマー (A1)	66.7	50.0	0.0	83.2
グラフトコポリマー (B1)	20.0	23.2	32.9	16.8
AS樹脂 (C1)	13.3	26.8	67.1	0.0
滑剤 (エチレンビスステアリアルアミド)	1.0	1.0	1.0	1.0
酸化防止剤 (ジステアリアルチオジプロピオネート)	0.3	0.3	0.3	0.3

【0053】次に、ポリカーボネート樹脂とそれぞれの混合ABS樹脂を表2で示す如き処方押出混合することにより、樹脂組成物W¹～W⁸を調製した。

【0054】

【表2】

配合成分 (重量比)		樹脂組成物 No.							
		W ¹	W ²	W ³	W ⁴	W ⁵	W ⁶	W ⁷	W ⁸
混合ABS樹脂	No.	V ¹	V ²	V ³	V ⁴	V ²	V ²	V ²	V ¹
	配合量	27	27	27	27	27	27	27	25
グラフトコポリマー(A1)		0	0	0	0	0	0	0	4
ポリカーボネート樹脂		73	73	73	73	73	73	73	71
トリフェニルフォスフェート		14	14	14	14	14	14	14	12
PTFE		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
SMA		0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.12
不均化ロジン酸		0	0	0	0	0	0.5	0	0
酸化防止剤 ⁽¹⁾		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.14
難燃剤 ⁽²⁾		0	0	0	0	0	0	0	4
ASIS樹脂		0	0	0	0	0	0	1	0

(1): 米国グッドイヤー社のフェノール系酸化防止剤 WingstayL

(2): 大八化学社のジフォスフェート系難燃剤 PX-200

【0055】 $W^1 \sim W^8$ についてメルトインデックス、引張強度、アイゾット衝撃強度、軟化温度及びUL燃焼性を測定した結果を表3に示す。又、低温落球衝撃強度の成形位置依存性の結果も表3に示した。ここで用いた試験法を次に示す。

【0056】・メルトインデックス：ASTM 1238 により温度 200℃、負荷 5kgで測定した。単位は $g/10min$ 。

・引張強度：ASTM 638により、温度25℃で測定した。

・アイゾット衝撃強度：ASTM 256により温度25℃で測定 (1/8 インチ厚) した。

・軟化温度：ASTM 1525 により測定した。

・UL燃焼試験：UL(Underwriter's Laboratory)規格のV0判定試験法によった。

・低温落下衝撃強度の成形位置依存性：樹脂温度を 240℃に設定し射出成形機により図1の如き試験片 (長さ300mm × 幅25mm × 厚さ3mm) を成形した。次に低温室で試験片を -30℃に調整し、この温度でASTM D 3029 に準じた方法で落下衝撃強度を求めた (単位は kg/cm)。図1は試験片の平面図であり、×印 (①~③) は落下衝撃を加えた位置、Gはゲートである。

【0057】

【表3】

		樹脂組成物No.							
		W^1	W^2	W^3	W^4	W^5	W^6	W^7	W^8
メルトインデックス		5.4	5.5	5.5	5.4	5.7	5.9	5.4	5.9
引張強度 (kg/cm^2)		490	500	510	480	500	490	480	470
アイゾット衝撃強度 ($kg \cdot cm/cm$)		72	71	71	70	68	70	72	69
軟化温度 (°C)		94	94	94	94	93	92	94	92
低温落下衝撃強度	位置①	730	720	600	710	700	710	740	700
	位置②	750	740	720	730	720	730	750	710
	位置③	750	750	730	730	720	740	750	710
UL燃焼試験 (V0難燃性)		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0058】 $W^1 \sim W^4$ の結果から溶液重合によるABS樹脂と乳化重合によるABS樹脂を適当な割合で混合した W^1 、 W^2 、 W^4 はいずれも低温落下衝撃強度の位置依存性が良好であるのに対し、乳化重合によるABS樹脂のみを用いた W^3 はその位置依存性が大きく、従って実用上不利であることが分かる。 W^5 から無水マレイン酸系コポリマーを使用しない場合、物性の水準は良好であるものの、これを使用した W^2 と比較すると若干低い水準であることが分かる。 W^6 から不均化ロジン酸を使用すると、物性水準を余り低下させることなく流動性 (メルトインデックス) をかなり改善できることが分かる (W^2 と比較)。 W^7 からシリコーンゴム系グラフト

コポリマーの添加により低温落下衝撃強度の位置依存性が改善されていることが分かる (W^2 と比較)。

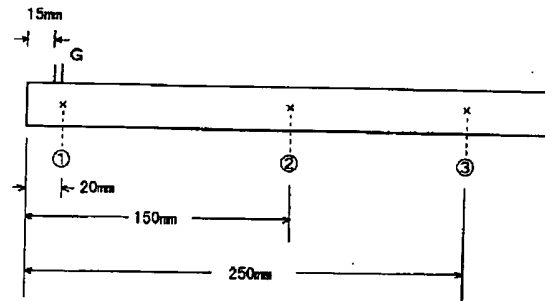
【0059】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は従来の成形材料に比し、低温落下衝撃強度の成形位置依存性が少ないため実用上の価値が大幅に改良されるほか、高度な耐熱性、流動性、剛性、難燃性を兼ね備えており、市場的価値が非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】低温落下衝撃強度の成形位置依存性試験に用いた試験片の平面図

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 27:18

51:08

23:08

93:04)